

# Ueber die Benutzbarkeit der Molecularrefraction für Constitutionsbestimmungen innerhalb der Terpengruppe:

von *O. Wallach*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 28. Februar 1888.)

Ueber den Einfluss, welchen die einfache und die sogenannte mehrfache Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper ausübt, hat vor einiger Zeit \*) J. W. Brühl Mittheilungen gemacht, welche wohl das lebhafteste Interesse vieler Chemiker in Anspruch genommen haben. Auf Grund der von ihm beobachteten Thatsache, dass alle ungesättigten Körper, in denen Doppelbindung der Atome angenommen wird, einen Brechungsüberschuss aufweisen und dass die Höhe desselben von der Zahl der Doppelbindungen abhängig zu sein scheint, hat Brühl den Gegenstand einer sehr dankenswerthen näheren Prüfung unterzogen und in seiner Arbeit eine große Reihe von Daten zusammengestellt \*\*), durch welche die Richtigkeit der gemachten Annahme thatsächlich gestützt wird.

Unter die Verbindungen, denen Brühl seine Aufmerksamkeit schon damals zuwandte, gehören auch die Terpene und einige Derivate derselben. Die von Brühl betreffs dieser Verbindungen aufgeführten Beobachtungen sprechen auch zu Gunsten seiner Theorie. Für die zur Berücksichtigung kommenden Körper, wie das Citronenöl, Kautschuköl, Terpeninöl, Terpeneol, Cajeputöl (vergl. a. a. O. S. 327) ist nämlich

---

\*) Zeitschr. f. phys. Chem. I, 307. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2288 im Auszug.)

\*\*) A. a. O. 312, 327 ff.

eine Molecularrefraction beobachtet worden, welche derjenigen ziemlich nahe kommt, die sich nach der von Brühl aufgestellten Hypothese berechnet, wenn man für die in den genannten Oelen vorkommenden Substanzen die wahrscheinlichste Sättigungsformel zu Grunde legt.

Diese Thatfachen sind vom wissenschaftlichen Standpunkt aus höchst willkommen und mir persönlich waren sie es besonders auch deshalb, weil durch dieselben Ansichten bestätigt wurden, welche ich im Lauf der Jahre, während derer ich mit einer experimentellen Untersuchung über die Terpene beschäftigt bin, mir gebildet und welche ich auch ausgesprochen hatte.

Nichts destoweniger regte sich in mir gegen die Brühl'sche Arbeit ein großes Bedenken.

Was Brühl in der citirten Abhandlung zum Beweis seiner Theorie beibringt, sind nicht eigene Beobachtungen, sondern er stützt sich auf ältere Angaben anderer Fachgenossen. Die Untersuchungen dieser sind meist ausgeführt worden mit Antheilen von bestimmtem Siedepunkt, welche aus ätherischen Oelen herausfractionirt wurden.

Brühl benutzte nun die auf diesem Wege gewonnenen Daten, als seien sie mit derjenigen *reinen* Verbindung erhalten worden, deren Vorhandensein in der betreffenden Fraction der angewandten Oele gemäß der neuesten Untersuchungen nachgewiesen ist. Beobachtungen z. B., welche von K a n o n n i k o f f mit Citronenöl und von G l a d s t o n e mit Cajeputöl angestellt worden sind, werden (mit Rücksichtnahme auf die von mir gemachten Angaben) benutzt, als wären sie mit den *chemisch reinen Substanzen* Limonen und Cineol ausgeführt worden, deren reichliches Vorhandensein in jenen Oelen allerdings nachgewiesen ist.

Ich habe mich gefragt, ob ein solches Verfahren rathsam ist und ob man weitgehende Schlüsse ziehen darf aus Beob-

achtungen, welche mit Substanzen angestellt wurden, die keinerlei Garantie bieten, daß sie rein und (was bei den Terpenen so besonders in's Gewicht fällt) daß sie einheitlich waren.

Dieser Zweifel wird nicht gemindert, wenn man berücksichtigt, daß Kanonnikoff gelegentlich seiner Versuche nach dem Brühl'schen Princip aus dem molecularen Brechungsvermögen die Zahl der Doppelbindungen im Molecul abzuleiten jedenfalls einmal in einen schweren Irrthum verfallen ist. Er behauptet nämlich \*) : „Was die Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$  anbetrifft, so zeigt ihr moleculares Brechungsvermögen, daß . . . . das Carven nur *eine* Doppelbindung enthält.“

Nun ist aber Carven unzweifelhaft identisch mit Limonen und dieses enthält ebenso unzweifelhaft *zwei* doppelte Bindungen.

All das führte mich zu der Annahme, daß Brühl sehr bald Controlbeobachtungen betreffs der Angaben, auf welche er sich berief, veröffentlichen und — worauf ich besonders gespannt war — uns mit Methoden bekannt machen würde, nach welchen er dazu gelangt sei, die so besonders schwer zu handhabenden Körper der Terpenreihe in den Zustand der Reinheit zu bringen, der zum Zweck physikalischer Untersuchungen, aus denen man Schlüsse ziehen will, bisher immer als unumgänglich betrachtet worden ist.

Als mir daher das jüngst erschienene Heft der Berichte d. deutsch. chem. Ges. in die Hände kam, welches eine neue umfangreiche Abhandlung Brühl's enthält \*\*), betitelt : „*Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge*“ hoffte ich darin die erwarteten, meine Bedenken zerstreuenden Aufschlüsse zu finden. Mit einem gewissen Befremden machte

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1700.

\*\*) Dasselbst **21**, 145.

ich nun die Erfahrung, dafs diese neue Arbeit wiederum nicht *eigene*, sondern lediglich *fremde* und guten Theils die von mir veröffentlichten, aber noch gar nicht abgeschlossenen Untersuchungen zum Gegenstand der Besprechung nimmt.

Was die Hauptsache betrifft, den Nachweis der Reinheit der zu den betreffenden Beobachtungen benutzten Substanzen, so macht Brühl die Bemerkung (S. 148), dafs auf der der Abhandlung angefügten Tafel die Constanten der „als genügend rein anerkannten Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe“ zusammengestellt seien. Was als Kriterium dieser behaupteten Reinheit angenommen worden ist, wird nicht gesagt und der Leser bleibt darüber um so mehr im Unklaren, als gleich darauf (S. 149) anerkannt wird, „dafs alle ätherischen Oele Gemenge von Kohlenwasserstoffen und meist auch Oxydationsproducten derselben sind, die im Zustand der Reinheit zu gewinnen nicht leicht ist“ und dafs „die hieraus hervorgehenden Verschiedenheiten im Grade der Reinheit sich auch in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften“ (und zwar selbst bei den als genügend rein anerkannten Kohlenwasserstoffen!) „mehr oder weniger bemerkbar machen“.

Erschwerend für die Beurtheilung des Gebotenen wirkt endlich der Umstand, dafs das vorhandene Beobachtungsmaterial nur mit Auswahl benutzt ist. Verschiedene für die Theorie weniger günstige Beobachtungen (wie die erst erwähnte von Kanonnikoff) hat Brühl unberücksichtigt gelassen.

Bei dieser Sachlage wird man es entschuldigen und Manchem wird es vielleicht nicht unwillkommen sein, wenn ich meinerseits einige Beobachtungen mittheile, welche zur Veröffentlichung ursprünglich gar nicht bestimmt waren und welche nur angestellt wurden, um die persönliche Ueberzeugung zu gewinnen, ob wirklich reine Verbindungen der Terpenreihe sich der von Brühl angenommenen Regel fügen.

Für diese Untersuchung hatte ich mich vereinigt mit Herrn Dr. C. Pulfrich, dem es seinerseits von Interesse war, den von ihm neuerdings beschriebenen, trefflichen und äußerst bequem zu handhabenden Apparat, dessen ich neulich schon Erwähnung gethan habe\*), in Anwendung zu bringen. Im nachstehend Mitgetheilten rühren die Ablesungen am Refractometer von Herrn Dr. Pulfrich her; ich selbst habe die Reindarstellung der zu den Beobachtungen verwendeten Substanzen und die specifischen Gewichtsbestimmungen ausgeführt.

Untersucht wurden :

1) *Cineol*,  $C_{10}H_{18}O$ .

Die Substanz war aus ihrer krystallisirten Salzsäureverbindung abgeschieden, siedete constant bei  $176^{\circ}$  und erstarrte bei niederer Temperatur sofort. (Vergl. diese Annalen **239**, 21.) Das spec. Gewicht wurde bei  $20^{\circ} = 0,9267$  gefunden. Die Präparate von rectificirtem Cajeputol, welche Kanonnikoff\*\*) und Gladstone\*\*\*) für die Bestimmung des Brechungsexponenten benutzten, zeigten das spec. Gewicht : 0,9160 bei  $20^{\circ}$  (K.) und 0,9207 bei  $21,5^{\circ}$  (Gl.). Das von ihnen verwendete Product darf also durchaus nicht ohne Weiteres als „Cineol“ bezeichnet werden.

Für das reine Cineol wurde folgender Brechungsexponent gefunden :

Linie	n
Li	1,45561
Na	1,45839
Tl	1,46095.

Daraus abgeleitet  $n_c = 1,45590$ .

---

\*) Diese Annalen **243**, 222.

\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1699.

\*\*\*) Journ. Chem. Soc. 1884, 241.

2) *Terpineol*,  $C_{10}H_{18}O$ .

Die aus Terpinhydrat dargestellte Substanz siedete ziemlich constant bei  $218^{\circ}$  und hatte das spec. Gewicht 0,9357 bei  $20^{\circ}$ . Da das Terpineol sich aber sehr leicht verändert und beim Sieden etwas Wasser abspaltet, ist man nie ganz sicher, ob das Präparat nicht etwas Kohlenwasserstoff oder etwas Terpinhydrat enthält. Grofser Werth ist auf diese und auf die überhaupt bis jetzt für das Terpineol ermittelten physikalischen Daten also nicht zu legen; die verschiedenen Bestimmungen weichen auch erheblich unter einander ab (s. u.).

Die Bestimmung der Brechung ergab :

Linie	n
Li	1,48043
Na	1,48378
Tl	1,48691.

Daraus  $n_c = 1,48084$ .

3) *Dipenten*,  $C_{10}H_{16}$ .

Brühl entnimmt die „physikalischen Constanten“ für das „Dipenten“ Beobachtungen, welche angestellt sind 1) mit den um  $175^{\circ}$  siedenden Antheilen der Destillationsproducte des Kautschuks; 2) mit den durch Ueberhitzen des französischen Terpinöls gewonnenen, nicht völlig inactiven (!) Producten; 3) mit den bei  $172^{\circ}$  (!) siedenden Antheilen des Cascarillaöls.

Ich habe mich bemüht ein möglichst reines Dipenten aus dem reinen, bei  $50^{\circ}$  schmelzenden Dichlorhydrat  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  durch Salzsäureabspaltung herzustellen. Eine ganz leichte Aufgabe ist die Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs auch auf diesem Wege nicht, weil dabei, wie ich in einer späteren Abhandlung zeigen werde, immer störende Nebenproducte sich bilden.

Verfahren wurde in folgender Weise. Je 40 g Dichlorid wurden mit 40 g Anilin und 10 cbcm Alkohol an aufsteigen-

dem Kühler so lange erhitzt, bis die Ausscheidung von Anilinchlorhydrat erfolgte, dann wurde mit Wasserdampf destillirt. Das überdestillirte Product wurde zur Entfernung des darin enthaltenen Anilins mit sehr verdünnter kalter Schwefelsäure geschüttelt, die Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser sorgfältig wieder entfernt und der Kohlenwasserstoff nochmals mit Wasserdampf übergetrieben. Die *zuerst übergegangenen* Antheile verschiedener so gewonnener und vereinigter Parthien wurden dann mit festem Kali getrocknet, in einem Apparat mit Linnemann'schem Dephlegmator von allen darin enthaltenen höher siedenden Antheilen durch Destillation getrennt und das dann sehr constant bei  $178^{\circ}$  Siedende als rein angenommen.

Das so gewonnene, inactive Dipenten hatte bei  $20^{\circ}$  das spec. Gewicht = 0,845 und folgenden Brechungsexponenten :

Linie	n
Li	1,47245
Na	1,47644
Tl	1,47988.

Daraus abgeleitet :  $n_D = 1,47308$ .

#### 4) *Sylvestren*, $C_{10}H_{16}$ .

Dieser Kohlenwasserstoff ist noch nie auch nur in annähernd reinem Zustande zu physikalischen Bestimmungen benutzt worden.

Dem Umstand, dafs ich mir durch mehrmonatliche Arbeit ein gröfseres Quantum des absolut reinen, bei  $72^{\circ}$  schmelzenden Chlorids  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  verschafft hatte, verdanke ich es, dafs ich in der Lage bin, aufser über das chemische Verhalten \*) auch einigermafsen Zuverlässiges über die physikalischen Eigenschaften dieses merkwürdigen Terpens mitzutheilen.

---

\*) Diese Annalen **289**, 24 ff.

Die Abscheidung des reinen Kohlenwasserstoffs geschah in derselben Weise und unter Anwendung derselben Vorsichtsmafsregeln, die eben beim Dipenten besprochen wurden.

Reines bei 176 bis 177° siedendes Sylvestren zeigte bei 16° das spec. Gewicht = 0,8510, also bei 20° etwa 0,8470. Wie nicht anders zu erwarten war, stimmt demnach das spec. Gewicht dieses Terpens mit dem der gleichfalls Tetrabromide bildenden, also dem des Limonens und des Dipentens, fast ganz überein.

Gladstone stellte die Versuche, auf welche Brühl sich bezieht, mit einem Präparat vom spec. Gewicht = 0,8658 an. Dasselbe dürfte kaum 50 pC. an Sylvestren enthalten haben.

Bezüglich des Brechungsexponenten des reinen Sylvestrens wurde Folgendes ermittelt :

Linie	n
Li	1,47407
Na	1,47799
Tl	1,48158.

Daraus abgeleitet  $n_D = 1,47468$ .

Die älteren und die neuen Beobachtungen, welche sich auf das Brechungsvermögen der vier besprochenen Substanzen beziehen, sind in nebenstehender Tabelle Seite 199 zusammengestellt. Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, dafs die neu gewonnenen Zahlen meist mit der Theorie besser übereinstimmen als die älteren und zwar wohl deshalb, weil die angewandten Substanzen in gröfserer Reinheit für die Beobachtung benutzt wurden. Wenn dieselben auch noch nicht absolut rein gewesen sein sollten, so darf man doch erfreulicher Weise diese Bestimmungen als einen Beleg dafür ansehen, dafs die reinen Verbindungen der Terpenreihe bezüglich ihres Brechungsvermögens wirklich der von Brühl aufgestellten Regel folgen.



		Mol. Gew.	Beobachter	t	Dichte	$n_c$	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$	$\frac{(n^2 - 1)p}{(n^2 + 2)d}$	Berechnetes Refr.-Aequ.
Cineol	$C_{10}H_{18}O$	154	Gladstone P. u. W.	21,5	0,9207	1,4571	0,2959	45,56	45,10
				20	0,9267	1,4559	0,29327	45,16	
Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	Kanonnikoff P. u. W.	19,7	0,9183	1,4719	0,3049	46,95	46,88
				20	0,9357	1,48084	0,30406	46,82	
Dipenten	$C_{10}H_{16}$	136	Gladstone P. u. W.	16	0,8449	1,4716	0,3312	45,04	45,00
				19	0,8460	1,4731	0,33165	45,10	
Sylvestren	$C_{10}H_{16}$	136	Gladstone P. u. W.	14	0,8658	1,4746	0,3249	44,19	45,00
				18	0,8490	1,4747	0,33145	45,08	

Weniger günstig wird man bei einem Vergleich der Einzelbeobachtungen gestimmt.

Beim Sylvestren hat das unzweifelhaft grob verunreinigte Präparat, welches Gladstone benutzte, denselben Brechungsexponenten ergeben wie das sehr annähernd reine, jetzt untersuchte.

Beim Terpeneol weichen die Beobachtungen für die Dichte sowohl wie für den Brechungsexponenten ganz erheblich von einander ab. Trotzdem führen beide Beobachtungsreihen zu einem bezüglich der theoretisch berechneten Zahl relativ gleich günstigen und absolut genommen befriedigenden Resultat. Die Fehler heben sich eben auf.

Diese Verhältnisse würden ja nun vielleicht gar kein Bedenken erwecken, wenn Brühl dabei stehen geblieben wäre, seiner Entdeckung nur diejenige Bedeutung zuzuschreiben, welche sie wirklich zu haben scheint, nämlich die, eine sehr werthvolle Bereicherung unserer Kenntniss vom physikalischen Verhalten der chemisch reinen Verbindungen zu sein und ein voraussichtlich recht brauchbares Hilfsmittel, um in vereinzelt streitigen Fällen die Frage entscheiden zu helfen, ob eine reine Verbindung Aethylenbindungen enthält oder nicht.

Brühl geht aber viel weiter. Durch seine Entdeckung soll gewissermaßen das Geheimniss entschleiert sein, welches über der Natur der Terpene, seiner Ansicht nach, bis dahin lag. Die chemischen Untersuchungen auf diesem Gebiet haben nach seiner Darstellung überhaupt nur eine untergeordnete Bedeutung, die chemischen Kriterien werden als „weniger zuverlässig als die physikalischen“ behandelt und bilden nur eine ganz erwünschte *Bestätigung* dessen, was Brühl glaubt mit Hilfe der physikalischen Einsicht erschlossen zu haben. Dazu aber gehört: die Möglichkeit, die Terpene und ätherischen Oele nunmehr zu unterscheiden und zu classificiren und einen Einblick in ihre Structurverhältnisse zu er-

halten. Alles Dinge, welche (nach Brühl) „aus den chemischen Thatsachen abzuleiten als geradezu unmöglich bezeichnet werden mufs.“ (S. 179.)

Ich glaube, dafs diese Ansprüche nach gewisser Richtung eine Widerlegung nothwendig machen, denn thatsächlich liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt so wie Brühl sie darstellt.

Zunächst möchte ich den Nachweis führen, dafs das, was Brühl bezüglich der Classification und des Gehaltsnachweises an bestimmten Terpenen in den ätherischen Oelen geleistet zu haben meint, auf *physikalischem* Wege zu leisten „geradezu unmöglich“ ist.

Brühl glaubt durch physikalische Forschung dahin gelangt zu sein, die Zusammenstellung haben machen zu können, welche man auf seiner „Tafel der physikalischen Constanten der Terpene“ findet. Er sagt z. B. „allein die aufmerksame Vergleichung der physikalischen Constanten lehre, dafs mit dem aus dem Citronenöl gewonnenen Kohlenwasserstoff identisch seien Verbindungen im Orangenöl, Kümmelöl, Dillöl u. s. w.“ Dieser Kohlenwasserstoff sei das „neuerdings auch Limonen\*) genannte“ Citren.“

---

\*) In Bezug hierauf möchte ich mir folgende Bemerkung erlauben. Als ich nachgewiesen hatte, dafs im Orangenschalenöl, Bergamottöl, Citronenöl, Kümmelöl, Dillöl, Erigeronöl u. s. w. ein und dasselbe durch die Bildung eines schön krystallisirten, bei 104° schmelzenden Tetrabromids charakterisirtes Terpen enthalten sei, war es nöthig, diese Substanz zu benennen. Man hätte dafür einen der Namen Hesperiden, Bergamotten, Citren, Carven benutzen können. Den kurzen und bequemen Namen Citren für den das Tetrabromid liefernden Kohlenwasserstoff zu wählen, habe ich auch sehr wohl in Erwägung gezogen, davon aber Abstand genommen, einmal weil kein Grund vorliegt, nun gerade diesen Namen zu bevorzugen (warum Citren und nicht Carven?) und dann vor allen Dingen deshalb, weil gerade im Citronenöl der das Tetrabromid bildende Kohlenwasserstoff verhältnismäfsig so wenig rein enthalten ist, dafs ein so vorzüglicher Kenner der ätherischen Oele wie Tilden sogar behauptet hat, dafs er

Thatsächlich *weißt* Brühl *lediglich* aus der von mir in diesen Annalen **227**, 277 ff. mitgetheilten *chemischen* Untersuchung, daß die eben genannten Oele wirklich denselben Kohlenwasserstoff und zwar gerade Limonen (Citren) enthalten. *Vermuthen* konnte man die Identität der betreffenden Körper natürlich auch vorher *ohne* eine chemische Untersuchung, den exacten *Nachweis* der Identität führen *nur* durch eine solche. Die physikalischen Kriterien reichen eben für einen solchen Beweis auch jetzt noch nicht aus, wie aus folgender einfacher Thatsache erhellt.

*Limonen* und *Sylvestren* kommen in ätherischen Oelen vor. *Beide haben denselben Siedepunkt, beide sind rechtsdrehend, beide besitzen dasselbe specifische Gewicht und denselben Brechungsexponenten.* Woher *weißt* Brühl nun, daß z. B. im Orangenöl, im Citronenöl, im Bergamottöl, im Kümmelöl u. s. w. die physikalischen Eigenschaften durch die Anwesenheit des Limonens (Citrens) und nicht durch die des Sylvestrens oder eines diesem sehr ähnlichen Kohlenwasserstoffs bedingt werden?

Wenn er aber lediglich durch eine aufmerksame Vergleichung der physikalischen Constanten zu einer solchen Kenntniß gelangen kann, so möge er uns doch recht bald, *bevor* chemische Untersuchungen darüber veröffentlicht sind, etwa Aufschluß darüber geben, ob alle Fichtennadelöle Limonen, oder einige auch Sylvestren enthalten.

---

vom Hesperiden verschieden ist (Ph. Journ. Tr. **9**, 654). Ferner mußte abgewartet werden, ob auch in Bezug auf alle anderen chemischen Reactionen der betreffende Antheil der genannten Oele sich gleich verhalten würde. Alle diese Gründe haben mich veranlaßt, dem das Tetrabromid bildenden Kohlenwasserstoff den Namen *Limonen* zu ertheilen. Wenn nun jetzt Jemand, ehe die einschlagenden Arbeiten definitiv abgeschlossen sind, diesen Namen willkürlich ändert, so glaube ich nicht, daß dadurch die Sache an Klarheit gewinnt.

Wann derartige Fragen durch die chemische Untersuchung erst *erledigt* sind, dann ist es ja selbstverständlich, daß eine Prüfung der physikalischen Verhältnisse den chemischen Befund bestätigen wird. Andererseits glaube ich nachweisen zu können, daß Brühl da, wo er sich allein oder wesentlich auf einen physikalischen Befund stützt, sehr leicht irrt, und daß namentlich auch seine Eintheilung der ätherischen Oele, so weit sie sich auf das physikalische Verhalten gründet, eine ziemlich willkürliche ist. Ich komme darauf in späteren Arbeiten zurück.

S. 151 behauptet Brühl, die Darstellung des bei 104° schmelzenden Tetrabromids erweise gar nicht, daß ursprünglich Limonen in einer Flüssigkeit enthalten gewesen sei. Es könne beim Bromiren eine Umlagerung eines Kohlenwasserstoffs mit einer Aethylenbindung in einen solchen mit zwei Aethylenbindungen stattgefunden haben : erst die Bestimmung der Molecularrefraction mache dem Zweifel ein Ende. Man kann ganz davon absehen, daß eine Annahme, wie Brühl sie macht, allen Erfahrungen, welche man über das Verhalten der Terpene mit einer Aethylenbindung hat, widerspricht und zugeben, daß jener etwas spitzfindige Einwurf die Beweiskraft der chemischen Reaction verdächtig macht. Die Werthschätzung der physikalischen Bestimmung der Molecularrefraction wird dadurch um Nichts erhöht, denn diese kann doch höchstens feststellen, daß in dem Ausgangsmaterial von vorn herein eine Verbindung mit zwei Aethylenbindungen enthalten war; *welche* Verbindung das ist und ob nicht beim Bromiren trotzdem eine Isomerisation stattfindet, kann sie auch nicht ermitteln.

Was aber immer die Hauptsache bleibt, durch die Bestimmung des Brechungsexponenten ist man gar nicht im Stande sich Klarheit darüber zu verschaffen, ob die zur Untersuchung gelangenden Substanzen nur einigermaßen rein und

einheitlich sind. Davon legt ein beredtes Zeugniß ab gerade die von Brühl gemachte Zusammenstellung.

Es läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß ein großer Theil der auf der Tabelle zu S. 148 aufgeführten Körper, von denen Brühl aussagt, daß es „als genügend rein anerkannte Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe“ seien, sehr unreines Material vorstellen. Für das Sylvestren aus schwedischem Terpentinöl ist das oben schon genügend klar gelegt worden. Ich möchte aber an einem besonders gewählten Beispiele zeigen, wie wenig man auch bei Berücksichtigung aller physikalischen Constanten sich durch Bestimmung des Brechungsexponenten davon überzeugen kann, ob eine Substanz ausschließlich z. B. eine Verbindung mit zwei Aethylenbindungen enthält.

Das Cineol kommt in ätherischen Oelen äußerst verbreitet vor, es besitzt denselben Siedepunkt wie das Limonen und (auf Grund der Brühl'schen Regel) nahezu dieselbe Molecularrefraction, aber es ist eine gesättigte Verbindung, während das Limonen zwei Aethylenbindungen enthält.

Ich habe nun den um 175° siedenden Antheil des Pommeranzenschalenöls, der natürlich keine chemisch reine Substanz vorstellt, aber überwiegend aus Limonen besteht, mit nicht weniger als 10 pC. Cineol vermischt. Die Rechtsdrehung des Limonen wird dadurch nur quantitativ etwas gemindert, das specifische Gewicht etwas erhöht, der Siedepunkt bleibt unverändert. Die Ermittlung der Molecularrefraction ergab (unter der Annahme, daß reines  $C_{10}H_{16}$  vorläge) :

Mol.-Gew. P	t	Dichte	$n_D$	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{p}{d}$
136	20	0,850	1,4681	0,32707	44,48.

Vergleicht man nun die für dies willkürliche Gemenge erhaltenen Werthe mit den Zahlen, welche Brühl unter der Rubrik „Citren“ seiner Tabelle zusammenstellt, so ergibt

sich eine geradezu überraschende Uebereinstimmung, wie die Zusammenstellung folgender Beispiele zeigt :

Angewandte Producte	Siedepunkt	Rot.-Verm.	t	Dichte	Brechungs- index $n_c$	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$	Beob. Mol.- Refraction $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$
Pommeranzenöl + 10 pC. Cineol	175	+	20	0,8500	1,4681	0,3271	44,48
Essence de petit grain	174	+	20	0,8470	1,4651	0,3265	44,40
Cedratöl	173	+	20	0,8466	1,4684	0,3286	44,69
Bergamottöl	175	+	20	0,8466	1,4653	0,3267	44,44
Dillöl	173	+	20	0,8467	1,4680	0,3283	44,65
Hollunderblüthenöl	172	+	20	0,8468	1,4665	0,3274	44,52

Dafs Brühl also sich auf Zahlen stützt, welche nicht immer mit „genügend reinen Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe“ erhalten wurden, und *dafs bei Anwendung der physikalischen Untersuchungsmethode scheinbar ganz befriedigende Resultate auch erzielt werden können mit Kohlenwasserstoffen, die 10 bis 20 pC. Fremdkörper enthalten*, dürfte klar sein. Ueber die Natur dieser Verunreinigungen kann uns die physikalische Methode auch keine irgendwie zuverlässige Auskunft geben, während die chemischen Methoden (wie ich in einer späteren Abhandlung zeigen werde) es erlauben z. B. im Limonen einen Cineolgehalt von nur 1 bis 2 pC. mit größter Sicherheit und Schnelligkeit nachzuweisen.

Ich glaube es nicht nöthig zu haben, weitläufiger darzulegen, dafs es auf einer Täuschung beruht, wenn man meint, nicht die chemischen Untersuchungen hätten dazu geführt „Klarheit in das früher dunkle Gebiet der Terpene“ zu bringen, sondern die Entdeckung Brühl's, dafs die Molecularrefraction einiger Terpene identisch ist. Eine Klassification der Terpene und ätherischen Oele ist nicht von Brühl angebahnt, sondern in den Grundzügen bereits früher u. a. auch

in diesen Annalen **227**, 300 und **239**, 1 gegeben worden. Gerade bezüglich der Identificirung und in sehr vielen Fällen auch für die Vergleichung der in den ätherischen Oelen enthaltenen Terpene leisten uns die physikalischen Constanten bisher wenig oder gar nichts. Daher ist auch der erste Theil der neuen Brühl'schen Arbeit wesentlich ein Referat über die in neuerer Zeit ausgeführten chemischen Arbeiten, ohne deren Hülfe man zu Unterscheidungen, wie sie Brühl macht, gar nicht kommen kann.

Man wird gewifs Niemandem das Recht bestreiten wollen, auch die noch nicht abgeschlossenen Arbeiten Anderer, wie Brühl es thut, zu resumiren und ihre bisherigen Resultate zusammenzufassen. Wenn dabei neue Gesichtspunkte hervortreten, kann die Wissenschaft nur gewinnen. Sehr ungewöhnlich ist es allerdings, wenn in solchen Fällen auf die schon vorher von Anderen vertretenen Ansichten gar keine Rücksicht genommen wird.

Brühl's neue Abhandlung umfaßt nun zwei Abschnitte. Der erste enthält die oben besprochene Zusammenstellung aus fremden Arbeiten, der zweite ist überschrieben: „Versuch einer Theorie der Terpene.“

Man dürfte erwarten, daß dieser Theil wesentlich Neues enthalten würde. Es findet sich aber, daß Brühl auch in diesem Abschnitt im *Wesentlichen* nichts anderes bringt als das, was H. Goldschmidt schon gesagt hat und das, was ich bezüglich der Constitution der Terpene in diesen Annalen **239**, 46 auf Grund des gesammelten chemischen Materials und des *physikalischen Verhaltens* mitgetheilt habe. Z. B. wird die von mir zuerst betonte Möglichkeit, daß Terpene wie das Phellandren und vielleicht auch das Terpinen möglicherweise eine doppelte Bindung in der Seitenkette enthalten könnten, mit Benutzung der von mir gebrauchten Argumentation und zum Theil der von mir angeführten Formeln (man



vergleiche Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 174 und diese Annalen **239**, 54) von Brühl einfach übernommen. Aehnlich steht es mit den Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Dipenten und Limonen. Wenn ich dabei weniger ausführlich geworden bin als Brühl, so ist der Grund der, daß unsere Kenntniss des Thatsächlichen noch nicht den Grad von Abrundung erreicht hat, daß man es für angezeigt halten könnte, derartige Speculationen schon mit großer Ausführlichkeit vorzutragen. Wenn aber auch im Einzelnen Brühl etwas mehr und Manches anders sagt, so ist doch dem Gedanken nach das, was Brühl über die Constitution der Terpene ausspricht, bereits früher gesagt.

Wenn trotzdem Brühl an keiner einzigen Stelle seiner Betrachtungen darauf Bezug nimmt und den Anschein erweckt, als seien dieselben völlig neu und als wären die Chemiker, welche sich gleichfalls mit dem Gegenstande beschäftigen, nicht im Stande, ohne seine Hülfe die Schlüsse aus ihren experimentellen Arbeiten selbst zu ziehen, so scheint er vergessen zu haben, daß er seine vorige Abhandlung, welche in einer weniger verbreiteten Zeitschrift erschien \*), in welcher er aber, wenn auch in etwas weniger ausführlicher Form, seine Anschauungen über die Constitution der Terpene schon niedergelegt hat, mit den Worten schloß :

„Nachdem die vorliegende Arbeit bereits abgeschlossen war, ging mir die neueste Abhandlung des Herrn Wallach zu (Ann. **239**, 1), aus welcher sich ergibt, daß der genannte Forscher betreffs der Constitution einiger Terpene zu Ansichten gelangte, welche den hier vorgetragenen zum Theil sehr nahe kommen.“

In der That sehen sich unsere beiderseitigen Betrachtungen eben deshalb so ähnlich, weil auf Grund des bis dahin

---

\*) Zeitschr. f. physikal. Chem. **1**, 361.

zu Tage geförderten wesentlich chemischen Materials, sich jetzt jeder gebildete Chemiker eine annähernd gleiche Vorstellung über den wahrscheinlichen Grund der Isomerieverhältnisse innerhalb der Terpenreihe machen kann. Und Brühl ist selbstverständlich zu den Ansichten, welche er in der eben citirten Abhandlung \*) ausgesprochen hat, nicht nur durch Betrachtungen physikalischer Art gekommen, sondern in der *Hauptsache* durch die neu bekannt gewordenen *chemischen* Thatsachen. Mit alleiniger Berücksichtigung der physikalischen Beziehungen ist es eben einfach unmöglich, sich irgend eine Vorstellung über die eigentliche *Constitution* der Terpene zu bilden. Zugegeben, dafs man mit Hülfe der Molecularrefraction die Anzahl der *mehrfachen Bindungen* in einem vorliegenden Terpen wirklich bestimmen kann, so ist damit über dessen Structur noch *gar nichts* bekannt, denn bisher ist es vollständig unmöglich, aus den physikalischen Constanten den Schlufs abzuleiten, ob diese mehrfache Bindung im Benzolkern oder in der Seitenkette sich befindet, ob in dem Molecul eine Propyl- oder ob drei Methylgruppen enthalten sind u. s. f. Da dem so ist, so folgt auch mit Nothwendigkeit, dafs Brühl seine Ansichten über die Constitution der Terpene wesentlich den *chemischen* Arbeiten seiner Fachgenossen entnahm.

In den Brühl'schen Betrachtungen kann ich nur *einen einzigen Punkt* als wirklich *neu* gelten lassen, nämlich den Hinweis darauf, dafs dem *Camphen* *keine* Aethylenbindung zukomme. Das ist eine Ansicht, welche Brühl wirklich aus dem von ihm für das Camphen angenommenen *Brechungs-exponenten* gewinnt. Zwar meint er, dafs für die Richtigkeit

---

\*) Dieselbe ist abgekürzt und ohne die oben wiedergegebene Anmerkung später von Brühl Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2288 veröffentlicht worden.

dieser Ansicht auch das *chemische* Verhalten des Camphens spricht; ich kann mich davon aber nicht recht überzeugen.

Man muß den Thatsachen schon einigermaßen Gewalt anthun, wenn man, um die gesättigte Natur des Camphens zu vertheidigen, das Camphenhydrochlorid als Molecularaddition ausgeben will. Wer das Camphenhydrochlorid kennt und auch die wirklich als Molecularadditionen anzusprechenden Verbindungen des gesättigten Cineol- und Borneol-Moleculs mit Halogenwasserstoffsäure einmal in Händen hatte, wird von dem großen Unterschied überzeugt sein, welchen beide Arten von Verbindungen im Verhalten zeigen. Aus dem Camphenhydrochlorid läßt sich allerdings 1 Mol. HCl leicht abspalten und es ist richtig, daß die Verbindung schon beim Kochen mit Wasser sich zersetzt, das thut aber, wenn auch etwas langsamer, das bei 50° schmelzende Dichlorhydrat  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  gleichfalls. Ein ganz schwer wiegendes Argument gegen die Auffassung des Camphenhydrochlorids als lose Molecularaddition bietet aber natürlich seine glatte Bildung aus Borneol mit Phosphorpentachlorid. Es steht das Camphenhydrochlorid zum Borneol augenscheinlich in derselben Beziehung wie das Aethylchlorid zum Aethylalkohol.

Den Einwurf, daß es noch nicht ganz sicher gestellt ist, ob das Additionsproduct des Camphens zu Salzsäure völlig identisch ist mit Bornylchlorid, kann man für diese Betrachtung wohl unberücksichtigt lassen, denn beide verhalten sich so durchaus ähnlich, daß es mehr als willkürlich wäre, für sie eine ganz verschiedene Auffassung bezüglich der Constitution zu Grunde zu legen. Jedenfalls liefert das gesättigte Bornylchlorid mit größter Leichtigkeit durch HCl-Abspaltung Camphen und wenn dabei ja allerdings das Cl-Atom mit einem H-Atom in para-Stellung austreten könnte, so würde doch vermuthlich grade ein solcher Vorgang nicht ganz besonders leicht sich vollziehen.

Wenn sonach, entgegen der Ansicht von Brühl, die chemischen Thatsachen nicht gerade dafür sprechen, daß das Camphen *keine* Aethylenbindung enthält, so wird es für die Beurtheilung der Richtigkeit der Brühl'schen Hypothese über die Abhängigkeit des Brechungsvermögens von diesen Bindungen von besonderer Wichtigkeit, die Molecularrefraction des Camphens zu kennen.

Brühl stützt sich nur auf Zahlen, welche aus Angaben über das Verhalten von Lösungen des Camphens abgeleitet sind. Da ich in Besitz von reinem Camphen war, so habe ich Herrn Dr. Pulfrich ersucht, mit Hülfe seines Apparats auch für geschmolzenes Camphen den Brechungsindex zu bestimmen und derselbe hat sich mit dankenswerther Bereitwilligkeit dieser Mühe unterzogen.

Die Beobachtung bot gewisse Schwierigkeiten. Der Apparat war für Ausführung von Bestimmungen bei höherer Temperatur nicht vollständig eingerichtet und ich habe auch Schwierigkeiten gefunden, das spec. Gewicht des Camphens in der Nähe seines Erstarrungspunktes ganz genau zu erhalten. Die sehr geringe specifische Wärme, welche die Terpene besitzen, erschwert es außerdem, die Ablesungen am Refractometer bei genau derselben Temperatur vorzunehmen, für welche die specifischen Gewichte ermittelt sind.

Es wurde nun Folgendes gefunden :

Linie	n
Li	1,4550
Na	1,4581
Tl	1,4616,

daraus  $n_c = 1,4555$  und :

	Mol.-Gew. P	t	Dichte	$n_c$	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{p}{d}$
Camphen	136	48	0,850	1,4555	0,31948	43,45.

Brühl berechnet als Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$  *ohne* Aethylenbindung 41,44, für die mit *einer*

Aethylenbindung 43,22. Danach käme dem Camphen doch eine Aethylenbindung zu.

Nun soll nicht bestritten werden, dafs die mitgetheilte vorläufige Bestimmung Beobachtungsfehler enthalten kann, wenn auch bei einer Wiederholung derselben fast genau dasselbe Resultat erhalten wurde.

Bestimmungen, welche zur Controle mit Terpentinöl und bei 175° siedendem Orangeschalenöl bei einer gleichen Temperatur (48°) ausgeführt wurden, ergaben Zahlen, welche um + 0,5 von der berechneten Molecularrefraction differirten.

Auch für das Camphen mag also die gefundene Zahl etwas zu hoch sein, dafs sie es um zwei volle Einheiten sein sollte, ist aber kaum anzunehmen und das müfste der Fall sein, wenn man aus der Molecularrefraction den Schlufs ziehen wollte, dafs das Camphen *keine* Aethylenbindung besitze.

Wir haben uns um so weniger berufen gefühlt diesen Versuchen augenblicklich noch mehr Mühe und Zeit zuzuwenden, als Brühl ausdrücklich versprochen hat, selbst mit reinem Camphen Messungen vornehmen zu wollen. Vielleicht kommt er zu wesentlich anderen Resultaten. Dafs der augenblickliche Stand unserer thatsächlichen Kenntnisse der physikalischen Eigenschaften noch nicht ausreicht, um weitgehende Theorien über die Constitution der Terpene mit einiger Zuverlässigkeit entwickeln zu können, ist wohl aber klar.

Vor allen Dingen wird physikalischen Untersuchungen von wirklich wissenschaftlichem Werth zunächst immer eine *chemische* Untersuchung *vorhergehen* müssen, welche darüber aufklärt, ob wirklich reine Substanzen zur Verwendung gelangen.

Seitens der Chemiker ist die grofse Wichtigkeit, welche eine exacte Erforschung der physikalischen Eigenschaften der Körper für die Chemie besitzt, immer anerkannt worden.

Grade deshalb haben sie aber stets an sich und in erhöhtem Mafse an solche Forscher, welche sich speciell mit dem mehr physikalischen Theil ihrer Wissenschaft beschäftigen, die Anforderung gestellt, nur auf solche Verbindungen sich zu beziehen, deren Reinheit über allem Zweifel steht. Andernfalls werden die gewonnenen Resultate nur ein Ballast für die Literatur und es wird stets Gefahr vorhanden sein, dafs aus unzureichenden Beobachtungen auch einmal vollkommen falsche Schlüsse gezogen werden — wie das z. B. Kanonnikoff bezüglich des Carvens (s. o.) begegnet ist.

Brühl hat durch den Hinweis auf die Beziehungen, welche zwischen der Bindung der Atome und dem Lichtbrechungsvermögen der Körper existiren, sich ein grofses und unbestrittenes Verdienst erworben. Die Chemiker sind ihm dafür zu Dank verpflichtet und werden es noch mehr sein, wenn er durch Mittheilung eigener Untersuchungen uns zuverlässige Angaben über die physikalischen Constanten der chemischen Verbindungen verschafft.

Dafs aber eine Berechtigung dazu vorhanden sei, den chemischen Theil der Forschung als minderwerthig und bezüglich der für Constitutionsfragen in Betracht kommenden Schlüsse als minder zuverlässig hinzustellen wie den physikalischen : das wird man gewifs ebensowenig zugeben können, als dafs durch Brühl's Beobachtung überhaupt erst Licht in das früher dunkle Gebiet der Terpene gebracht worden sei.

*Nachschrift.* — Die vorstehende Arbeit war bereits der Redaction eingereicht, als die zweite Abhandlung Brühl's erschien \*), in welcher die sauerstoffhaltigen Terpenderivate besprochen werden.

Dieselbe bietet Nichts, was zu einer Aenderung des oben

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 457.

Gesagten Anlaß geben könnte. Dagegen werde ich Veranlassung haben, auf Einzelheiten der Brühl'schen Arbeit gelegentlich der Mittheilung neuer Experimentaluntersuchungen zurückzukommen.

---

Mittheilung aus dem ersten chemischen Laboratorium der  
Universität Leipzig.

(Eingelaufen den 14. Februar 1888.)

---

Ueber ein Diazoderivat des Methyluracils;

von *Robert Behrend*.

---

Bei Gelegenheit der Untersuchung des Amidomethyluracils \*) wurde die Beobachtung gemacht, daß das salzsaure Salz dieser Base durch salpetrige Säure in einen schön kry-  
stallisirten Körper übergeführt wird, welcher das Verhalten einer Diazoverbindung zeigt.

Der Umstand, daß Diazoverbindungen der von einem stickstoffhaltigen Ring abzuleitenden Körper, insbesondere der hierher gehörenden Harnstoffderivate, noch nicht bekannt sind, gab die Anregung zu einer etwas eingehenderen Untersuchung der erwähnten Reaction.

*Diazoisonitrosomethyluracil.*

Versetzt man eine salzsaure oder schwefelsaure Lösung von Amidomethyluracil mit Natriumnitritlösung, so tritt, wenn gleiche Molecule zur Reaction gebracht werden, allmählich Gelb- später Rothfärbung ein, während sich ein rothbrauner

---

\*) Diese Annalen **231**, 249.